

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MANUFACTURE OF THERMISTOR

Patent Number: JP10172807

Publication date: 1998-06-26

Inventor(s): NAKAJIMA HIROAKI;; NISHI NOBUAKI;; MAEDA YASUTAKA;; YAMAZAKI TAKUYA;; ITO WATARU

Applicant(s): MITSUBISHI MATERIALS CORP

Requested Patent: ☐ JP10172807

Application Number: JP19960332086 19961212

Priority Number(s):

IPC Classification: H01C7/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent erosion of a thermistor elementary body and an overhang of plating by forming a plated layer by a wet electric field plating method with a specific pH mainly composed of not less than one or two kinds to be selected from a group consisting of hydroxy carboxylic acid, polyoxylactone and its acid.

SOLUTION: An Ag electrode 2A is formed by sticking Ag paste to both terminals of a chip-shaped thermistor 1 by an immersion method, and baking under an atmospheric pressure. Next, an Ni plated layer 2B, and an Sn/Pb solder-plated layer 2C are formed by using an Ni plating liquid (pH 6.0 to 9.0) mainly composed of citric acid which is a kind of hydroxy carboxylic acid, and an Sn/Pb (ratio 9/1) solder plating liquid (pH 6.0 to 9.0) mainly composed of tartaric acid and by an electrolytic barrel plating method. Thereby, erosion of the thermistor element body due to a plating liquid at the time of plated layer formation and an overhang of plating can be prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-172807

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月26日

(51) Int.Cl.⁴
H 0 1 C 7/04

識別記号

F I
H 0 1 C 7/04

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-332086

(22) 出願日 平成8年(1996)12月12日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 中島 弘明

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三
菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72) 発明者 西 信昭

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三
菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72) 発明者 前田 保隆

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三
菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

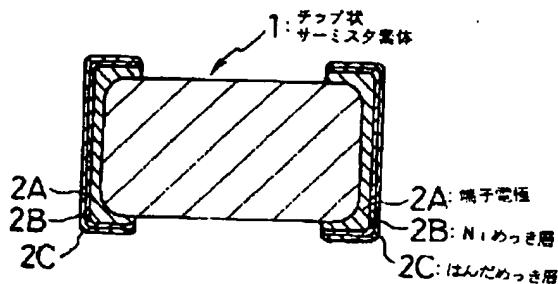
(54) 【発明の名称】 サーマスタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 めっき層形成時のサーミスタ素体の浸食及びめっきの張り出しを防止する。

【解決手段】 めっき層を、ヒドロキシカルボン酸、ポリオキシラクトン又はこれらの塩を主成分とする、pH 6.0～9.0のめっき液を用いる湿式電解めっき法により形成する。

【効果】 ヒドロキシカルボン酸、ポリオキシラクトン、又はこれらの塩を主成分とするめっき液であれば、pH 6.0～9.0の中性ないしアルカリ性のめっき液であっても、NiやSn/Pb等のめっき材料の金属イオンを高濃度に溶解することができ、効率的な湿式電解めっき処理を行える。pH 6.0～9.0の中性ないしアルカリ性のめっき液を用いるため、めっき処理時のサーミスタ素体の浸食及びめっきの張り出しは防止される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス焼結体よりなるサーミスタ素体の両端面に端子電極を形成し、この端子電極上にめっき層を形成する工程を有するチップ型サーミスタの製造方法において、

該めっき層を、ヒドロキシカルボン酸、ポリオキシラクトン及びこれらの塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を主成分とする、pH6.0～9.0のめっき液を用いる湿式電解めっき法により形成することを特徴とするサーミスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント基板等に表面実装されるサーミスタの製造方法に係り、特に、温度の上昇により抵抗値が減少する負特性サーミスタであって、端子電極上にめっき層を形成する際の、めっきの張り出し及びサーミスタ素体の浸食を防止するサーミスタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント回路基板等に表面実装されるチップ型サーミスタは、図1に示す如く、サーミスタ材料の焼結体よりなるチップ状サーミスタ素体1の両端面に、はんだ耐熱性及びはんだ付着性を向上させるための焼き付け端子電極2Aと、その表面を被覆するNiめっき層2B及びはんだめっき層2Cとからなる外部電極を形成した構成とされている。この外部電極が設けられていない素体1の露出面が、ガラス層等の保護膜で被覆されている場合もある。また、チップ状サーミスタ素体1の内部に抵抗値調整のための内部電極を形成したものも提供されている。

【0003】従来、このようなチップ型サーミスタは、次のようにして製造されている。

【0004】即ち、まず、キャスト法等によりサーミスタ材料のセラミックシートを作製し、その一部に、必要に応じて内部電極を形成する。そして、これらのセラミックシートを複数枚積層して圧着し、チップ状に切断する。或いは、ブロック成形法等により製造した薄板状のセラミックスウェハをチップ状に切断する。その後、パレル研磨処理を行ってチップ状サーミスタ素体を作製し、このチップ状サーミスタ素体の両端面に端

子電極を形成し、更にめっき層の形成を行う。
【0005】チップ状サーミスタ素体の側面にガラス層等の保護膜を形成する場合には、チップ状に切断するに当り、切断の前後でガラスペーストの塗布、焼き付けを行うか、或いは、スパッタリング法等により、チップ状サーミスタ素体にガラス層等の保護膜を形成した後、端子電極及びめっき層の形成を行う（特開平7-183105号公報、同7-211516号公報）。

【0006】このめっき層の形成は、一般に、湿式のバレル電解めっき法が採用され、めっき液としては、従

来、pH4.0前後の酸性めっき液が用いられている。

【0007】即ち、チップ型サーミスタにおいて、めっき層としては、一般に、前述の如く、Niめっき層と、Sn/Pbのはんだ層とが形成されるが、従来において、Niめっき層は、スルファミン酸ナトリウム等を主成分とするpH4.0前後のNiめっき液を用いて形成され、Sn/Pbめっき層は、カルボン酸等を主成分としたpH4.0前後のめっき液を用いて形成されている。

10 【0008】

【発明が解決しようとする課題】サーミスタ素体を構成するサーミスタ材料は、めっき液に対する耐久性が低く、このため、チップ状サーミスタ素体の側面にガラス層を形成していないものでは、Niめっき液、はんだめっき液共に酸性のめっき液を用いるめっき処理により、チップ状サーミスタ素体が浸食されるという問題があった。

【0009】チップ状サーミスタ素体がめっき液により浸食を受けると、サーミスタの基本特性である抵抗値が大きく変化してしまい、目的とする特性のサーミスタを得ることができなくなる。このため、製品歩留りが悪く、コストが高騰する。

【0010】特に、チップ状サーミスタ素体が大きく浸食を受けた場合には、その機械的強度が低下し、抵抗強度や耐基板曲げ性能等の外部応力に対する信頼性が大きく損なわれる。

【0011】また、端子電極上からチップ状サーミスタ素体の側面側にめっきが張り出し、外観不良を生じることからも製品歩留りが低下し、コストが高騰する。このめっきの張り出しは、更に、次のような問題も引き起こす。

【0012】即ち、サーミスタを基板等に実装した後、電圧を負荷して使用する際、雰囲気中に水分が含まれているとマイグレーション不良が発生する恐れがあるが、めっきが張り出したチップ型サーミスタでは、この張り出し幅だけ電極間距離が狭くなるため、マイグレーション不良の発生する可能性が非常に高くなる。

【0013】チップ状サーミスタ素体の側面にガラス層等の保護膜を形成したものでは、上記チップ状サーミスタ素体の浸食やめっきの張り出しは防止される。しかしながら、チップ状サーミスタ素体の側面にガラス層等の保護膜を形成する場合には、製造工数が相当に多くなるため、製造コストが高騰するという問題がある。

【0014】本発明は上記従来の問題点を解決し、めっき処理時のサーミスタ素体の浸食及びめっきの張り出しを防止する容易かつ安価なサーミスタの製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明のサーミスタの製造方法は、セラミックス焼結体よりなるサーミスタ素体

の両端面に端子電極を形成し、この端子電極上にめっき層を形成する工程を有するチップ型サーミスタの製造方法において、該めっき層を、ヒドロキシカルボン酸、ポリオキシラクトン及びこれらの塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を主成分とする、pH6.0～9.0のめっき液を用いる湿式電解めっき法により形成することを特徴とする。

【0016】ヒドロキシカルボン酸、ポリオキシラクトン、及びこれらの塩を主成分とするめっき液であれば、pH6.0～9.0の中性ないしアルカリ性のめっき液であって、NiやSn/Pb等のめっき材料の金属イオンを高濃度に溶解することができ、効率的な湿式電解めっき処理を行える。

【0017】本発明では、このようなpH6.0～9.0の中性ないしアルカリ性のめっき液を用いるため、めっき処理時のチップ状サーミスタ素体の浸食及びめっきの張り出しは防止される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明のサーミスタの製造方法の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】まず、本発明に係るめっき液について説明する。

【0020】本発明において、めっき層の形成に用いるめっき液は、ヒドロキシカルボン酸、ポリオキシラクトン及びこれらの塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を主成分とする、pH6.0～9.0のものである。なお、pH9.0以上ではSn及びPbイオンがめっき液中に安定して存在できないため、めっき作業を行う上で望ましくない。

【0021】次に、本発明によりチップ型サーミスタを製造する方法について説明する。

【0022】本発明においては、まず、セラミックス焼結体よりなる直方体状のチップ状サーミスタ素体を作製する。このチップ状サーミスタ素体は、セラミックス焼結体よりなる薄板状サーミスタ素体（サーミスタウェハ）を、短冊状に切断して角柱状サーミスタ素体とし、この角柱状サーミスタ素体をその長手方向と直交する方向に切断し、バレル研磨することにより製造することができる。或いは、キャストリング法等によりサーミスタシートを製造し、このシートを複数枚積層して圧着し、チップ状に切断して焼成し、バレル研磨することにより製造することができる。

【0023】次に、このチップ状サーミスタ素体の両端面に端子電極を形成する。この端子電極は、浸漬法等により導電性ペーストをチップ状サーミスタ素体の両端面に付着させ、これを焼成して焼き付けることにより形成することができる。この端子電極としては、Ag、Pd等の貴金属よりなるものが好ましいが、何ら貴金属電極に限定されるものではない。

【0024】なお、端子電極は、上述のような焼き付け

電極に限定されず、熱硬化性樹脂を用いた導電性樹脂電極であっても良い。

【0025】次に、このようにして端子電極上に、前述のNiめっき液及びSn/Pbはんだめっき液を用いて常法に従って、湿式の電解バレルめっき法によりNiめっき層及びはんだめっき層を形成する。

【0026】通常の場合、Niめっき層は厚さ0.5～5μm、はんだめっき層は厚さ1～10μm程度に形成するのが好ましい。

【0027】なお、本発明において、端子電極上のめっき層の金属成分は、NiやSn/Pbに何ら限定されるものではなく、一般的にめっき層として用いられるSn/Ag、Sn/Bi、Cr、Zn等であっても良い。

【0028】この場合には、めっき液としては、ヒドロキシカルボン酸、ポリオキシラクトン及びこれらの塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を主成分とする、pH6.0～9.0のものであって、これらの金属イオンを含むめっき液を用いる。

【0029】また、本発明において、サーミスタ素体の構造はチップ型に限らず、ディスク型等の他の構造のものでも良い。チップ型の場合、サーミスタ素体の構造に限定はなく、内部電極を備えるものであっても良い。

【0030】また、本発明の方法では、pH6.0～9.0のめっき液を用いることでサーミスタ素体の浸食等が防止されるため、サーミスタ素体には、特に保護膜を形成する必要はないが、ガラス層等の保護膜を形成したものであっても良いことは言うまでもない。

【0031】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0032】実施例1

本発明の方法に従って、図1に示すチップ型サーミスタを製造した。

【0033】市販の炭酸マンガンを、炭酸コバルト及び酸化鉄を出発原料とし、これらを金属原子比が所定の割合になるようにそれぞれ秤量し、ボールミルで16時間均一に混合した後脱水乾燥した。次にこの混合物を大気圧下、900℃で2時間仮焼し、この仮焼物を再びボールミルで粉碎して脱水乾燥した。

【0034】得られた原料粉末に、有機溶剤、バインダー、分散剤等を加えてスラリーを調製後、キャストリング法にて厚さ40μmのセラミックスシートを作製した。

【0035】このセラミックスシートを所定の枚数重ね、静水圧プレス法にてシートの圧着を行った。その後、切断機を用いてシートをチップ状に切断し、縦2.0mm、横1.2mm、厚さ0.8mmのチップを得た。このチップを大気圧下、1050℃で4時間焼成し、その後、バレル研磨処理を施してチップ状サーミスタ素体を作製した。

【0036】次いで、このチップ状サーミスタ素体の両端面に浸漬法にてAgペーストを付着させ、大気圧下、850℃で10分保持して焼き付けることにより厚さ100μmのAg端子電極を形成した。

【0037】次に、ヒドロキシカルボン酸の一種であるクエン酸を主成分としたNiめっき液(pH8.0)及び酒石酸を主成分としたSn/Pb(比率9/1)はんだめっき液(pH9.0)を用い、それぞれ、電解バレルめっき法で厚さ2μmのNiめっき層及び厚さ3μmのSn/Pbはんだめっき層を形成し、チップ型サーミスタを得た。

【0038】得られたチップ型サーミスタについて、下記の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0039】(1) 初期特性評価(抵抗値の測定)
めっき処理前の試料及び最終製品の試料について各々抵抗値を測定し、めっき処理前後での抵抗値変化率(ΔR)の平均値で評価した(試料数n=100個)。

(2) 外観性状観察

得られた素子の外観性状を光学顕微鏡にて観察し、めっきの張り出し及び素体浸食率を確認した(試料数n=100個)。

* (3) 素子研磨断面観察

得られた素子を硬化性樹脂に埋め、研磨処理を実施し、断面の組織を電子顕微鏡にて観察し、素体浸食の程度(浸食されている量)を確認した(試料数=100個)。

【0040】比較例1

Niめっき液としてスルファミン酸を主成分とするNiめっき液(pH4.2)を用い、Sn/Pbはんだめっき液として、メルテックス社製の商品名ソルダロンSGのSn/Pbはんだめっき液(pH3.8)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてチップ型サーミスタを製造し、同様に評価を行い、結果を表1に示した。

【0041】比較例2

実施例1のめっき液に、各々硫酸を添加し、Niめっき液及びSn/Pbはんだめっき液共にpH5.8に調整してめっき処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にしてチップ型サーミスタを製造し、同様に評価を行い、結果を表1に示した。

【0042】

【表1】

例		実施例1	比較例1	比較例2
め っ き 液 pH	Niめっき液	8.0	4.2	5.8
	Sn/Pbはんだめっき液	9.0	3.8	5.8
試 験 結 果	初期特性評価(ΔR)(%)	0.02	10.20	4.73
	外観性状観察			
	めっきの張り出し(%)	0.0	36.2	3.6
	素体浸食(%)	0.0	20.3	15.7
	素子研磨断面観察			
	素体浸食量(μm)			
	平均	1.5	25.2	11.3
	最小	1.0	21.3	10.5
	最大	2.5	30.9	14.7

【0043】表1より、本発明の方法によれば、素体浸食等の少ない良好なサーミスタが得られることが明らかである。

【0044】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のサーミスタの製造方法によれば、めっき層形成時のめっき液によるサーミスタ素体の浸食及びめっきの張り出しが防止される。

【0045】このため、サーミスタ素体が浸食されることによる抵抗値の変動が防止され、所望特性のサーミスタを歩留り良く得ることができる。また、サーミスタ素体が浸食されることによる機械的強度の低下も防止され、外部応力に対する信頼性の高いサーミスタを提供することができる。

※【0046】また、めっきの張り出しによる外観不良が防止されると共に、マイグレーション不良の発生も防止される。

40 【0047】しかも、このサーミスタ素体の浸食及びめっきの張り出しを防止するための特別な処理を講じる必要はなく、容易かつ安価に製造することができる。

【0048】従って、本発明によれば、所望の特性を有する高性能、高信頼性のサーミスタを歩留り良く、容易かつ安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】チップ型サーミスタの一例を説明する断面図である。

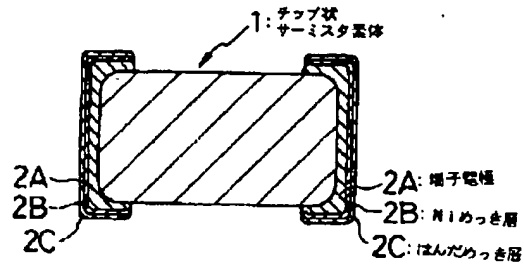
【符号の説明】

※50 1 チップ状サーミスタ素体

2A 端子電極
2B Niめっき層

2C はんだめっき層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山崎 琢也
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三
菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72)発明者 伊藤 亘
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三
菱マテリアル株式会社電子技術研究所内